

## ALUMINUM OXIDE-COATED ALUMINUM NITRIDE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2004091319

Publication date: 2004-03-25

Inventor: FUKUYAMA HIROYUKI; NAGATA KAZUHIRO; TAGAMI TETSUJI

Applicant: RIKOGAKU SHINKOKAI

Classification:

- International: C04B35/581; C04B41/87; C04B35/581; C04B41/87;  
(IPC1-7): C04B41/87; C04B35/581

- European:

Application number: JP20030293714 20030815

Priority number(s): JP20030293714 20030815; JP20020236966 20020815

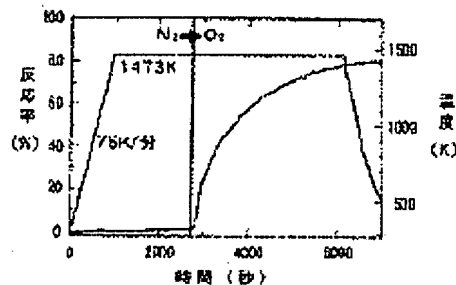
Report a data error here

### Abstract of JP2004091319

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide aluminum oxide-coated aluminum nitride having the surface on which smooth and dense alumina is formed and having excellent water resistance and a method of manufacturing the aluminum oxide-coated aluminum nitride by which the aluminum oxide-coated aluminum nitride is efficiently manufactured.

**SOLUTION:** An oxide film is formed on the surface of a base material of aluminum nitride by heating the base material of aluminum nitride to 1,100-1,200[deg.]C under a gaseous nitrogen atmosphere and after that, changing the atmosphere to an oxidative atmosphere. Or the oxide film is formed on the surface of the base material of the aluminum nitride by heating the base material of the aluminum nitride to  $\geq 1,100$ [deg.]C under the gaseous nitrogen atmosphere and after that, changing the atmosphere to the oxidative atmosphere and treating at 1,100-1,200[deg.]C.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-91319

(P2004-91319A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 04 B 41/87

C 04 B 41/87

M

4 G 0 0 1

C 04 B 35/581

C 04 B 35/58

1 0 4 Q

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-293714 (P2003-293714)  
 (22) 出願日 平成15年8月15日 (2003.8.15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-236966 (P2002-236966)  
 (32) 優先日 平成14年8月15日 (2002.8.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 899000013  
 財団法人理工学振興会  
 東京都目黒区大岡山2-12-1  
 (74) 代理人 100090158  
 弁理士 藤巻 正憲  
 (72) 発明者 福山 博之  
 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工  
 業大学内  
 (72) 発明者 永田 和宏  
 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工  
 業大学内  
 (72) 発明者 田上 哲治  
 東京都東村山市恩多町1-59-2 グリ  
 ーンドームA329  
 Fターム(参考) 4G001 BB03 BB36 BC71 BC72 BD37  
 BD38

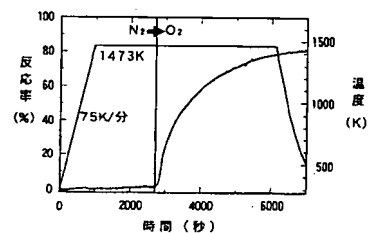
(54) 【発明の名称】 酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 表面に平滑且つ 密なアルミナが形成され、耐水性が良好な酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム、及びこのような酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムを効率よく製造する酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法を提供する。

【解決手段】 窒化アルミニウムの素材を窒素ガス雰囲気中で1100乃至1200℃の温度に昇温した後、雰囲気を変化性雰囲気に変更して前記素材の表面に酸化膜を生成する。又は、窒化アルミニウムの素材を窒素ガス雰囲気中で1100℃以上の温度に昇温した後、雰囲気を酸化性雰囲気に変更して1100乃至1200℃の温度で前記素材の表面に酸化膜を生成する。

【選択図】 図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

窒化アルミニウムの素材を、酸素を固溶させずに1100℃以上の温度に昇温する工程と、その後、雰囲気を変化性雰囲気にして1100℃以上の温度で前記素材の表面に酸化膜を形成する工程と、を有することを特徴とする酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法。

## 【請求項2】

前記昇温工程は、前記窒化アルミニウムの素材を不活性ガス雰囲気中で1100℃以上に昇温する工程を有することを特徴とする請求項1に記載の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法。

## 【請求項3】

前記酸化膜形成工程は、1100℃以上に加熱された前記窒化アルミニウムの素材に酸素ガス又は酸素含有ガスを接触させて、前記素材の表面に酸化膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法。

## 【請求項4】

前記酸化膜は、1100乃至1200℃の温度で形成することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法。

## 【請求項5】

前記不活性ガス雰囲気は、窒素ガス雰囲気であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法。

## 【請求項6】

窒化アルミニウムの素材を、酸素を固溶させずに1100℃以上の温度に昇温させ、酸化性雰囲気中で1100℃以上に加熱することにより、窒化アルミニウムの表面に酸化アルミニウム層を形成したものであることを特徴とする酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム。

## 【請求項7】

乾燥重量を $w_b$  (g)、酸化アルミニウム層の露出表面積を $S$  (m<sup>2</sup>)とし、30℃の5質量%水酸化ナトリウム水溶液に前記酸化アルミニウム層が被覆されていない部分が接触しないようにして5時間浸漬した後の乾燥重量を $w_a$  (g)としたとき、 $(w_b - w_a) / S$ で定義される単位面積当たりの乾燥重量の減少量が50g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項6に記載の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム。

## 【請求項8】

前記酸化アルミニウム層は $\alpha$ -アルミナにより形成され、前記酸化アルミニウム層の厚さが1.5 $\mu$ m以下であり、その全領域に存在する $\alpha$ -アルミナ結晶子における窒化アルミニウムとの界面に平行な(116)面の面間隔を $d_0$ とし、前記界面に対して24°の傾きを持った(116)面の面間隔を $d_{24}$ としたとき、 $d_{24}$ が $d_0$ より0.2%以上大きいことを特徴とする請求項6又は7に記載の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム。

## 【請求項9】

前記酸化アルミニウム層は $\alpha$ -アルミナにより形成され、前記酸化アルミニウム層の厚さが1.5 $\mu$ mを超えており、窒化アルミニウムとの界面から1.5 $\mu$ m以内の領域に存在する $\alpha$ -アルミナ結晶子における前記界面に平行な(116)面の面間隔を $d_0$ とし、前記界面に対して24°の傾きを持った(116)面の面間隔を $d_{24}$ としたとき、 $d_{24}$ が $d_0$ より0.2%以上大きいことを特徴とする請求項6又は7に記載の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム。

## 【請求項10】

前記 $\alpha$ -アルミナが窒素原子を固溶していることを特徴とする請求項8又は9に記載の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【0001】

本発明は半導体デバイスの放熱基板及び半導体製造装置のヒーター部等に使用される窒化アルミニウムの表面の耐水性を改善する酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

窒化アルミニウムは、高い熱伝導度を有する絶縁体であることから、インバータとして使用される大電流半導体素子であるIGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) 素子を搭載する回路基板又はレーザダイオードを実装する回路基板等の半導体デバイスの放熱基板及び半導体製造装置用のヒーター部等として使用されている。

10

## 【0003】

しかしながら、この窒化アルミニウムは、水及び水蒸気と反応してアンモニアガスを発生するという欠点があり、このため、耐水性を向上させることができる表面改質方法が要望されている。

## 【0004】

この窒化アルミニウムの表面改質により耐水性を向上させる方法として、窒化アルミニウム焼結体の表面にガラス層を形成する方法(特許文献1参照)のように、有機化合物又は無機化合物との反応により表面にガラス層及びリン酸化合物を形成する方法がある。しかしながら、この方法はプロセスが煩雑であり、コストが高いという難点がある。

## 【0005】

20

そこで、ホットプレート用窒化アルミニウム焼結体を酸化雰囲気下で850乃至1200℃の条件下で1乃至10時間加熱することにより、表面を酸化してアルミナ膜を形成することにより、耐水性を向上させる方法が提案されている(特許文献2参照)。特許文献2には、処理温度を1200℃よりも高くすると、酸化反応が速くなりすぎて、アルミナ膜にクラックが入りやすくなり、また、850℃以下であると、酸化の進行が遅すぎて生産性が悪くなるということが記載されている。

## 【0006】

【特許文献1】特開2001-270788号公報 (第2-4頁)

【特許文献2】特開2000-272985号公報 (第3-4頁、第2図)

## 【発明の開示】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、前述の従来技術には以下に示す問題点がある。前述の特許文献2に記載されている表面酸化による改質方法は、表面に形成する酸化膜が粗く、また、膜厚の精度が低いために、耐水性が低いという欠点を有する。

## 【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、表面に平滑且つ密なアルミナが形成され、耐水性が良好な酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム及びこのような酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムを効率よく製造する酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法を提供することを目的とする。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本願第1発明に係る酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法は、窒化アルミニウムの素材を、酸素を固溶させずに1100℃以上の温度に昇温する工程と、その後、雰囲気酸化性雰囲気にして1100℃以上の温度で前記素材の表面に酸化膜を形成する工程と、を有することを特徴とする。

## 【0010】

本発明者等は、上述の問題点を解決すべく、窒化アルミニウムの酸化挙動について詳細な検討を行なった。その結果、窒化アルミニウムの特異な酸化機構を解明することに成功すると共に、従来の表面改質法では得られないような表面平滑性及び密性を有する酸化

50

アルミニウム層を形成するためには、昇温過程において酸素の固溶を防止することが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明においては、酸素を実質的に固溶させることなく1100℃以上に昇温した窒化アルミニウムの素材を、酸化性雰囲気中でその表面を高温酸化し、窒化アルミニウム表面に酸化アルミニウム層を形成する。これにより、酸化が起こる温度まで窒化アルミニウムの素材中に酸素が固溶しないため、急激な酸化を防止することができる。その結果、窒化アルミニウムの素材の表面に密性が高い酸化アルミニウム被膜を形成することができ、良好な耐水性及び耐薬品性が得られる。

【0012】

前記昇温工程は、前記窒化アルミニウムの素材を不活性ガス雰囲気中で1100℃以上に昇温する工程を有していてもよい。また、前記酸化膜形成工程は、例えば、1100℃以上に加熱された前記窒化アルミニウムの素材に酸素ガス又は酸素含有ガスを接触させて、前記素材の表面に酸化膜を形成する工程を有する。更に、前記酸化膜は、1100乃至1200℃の温度で形成することが好ましい。更にまた、前記不活性ガス雰囲気は、例えば、窒素ガス雰囲気である。

【0013】

本願第2発明に係る酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、窒化アルミニウムの素材を、酸素を固溶させずに1100℃以上の温度に昇温させ、酸化性雰囲気中で1100℃以上に加熱することにより、窒化アルミニウムの表面に酸化アルミニウム層を形成したものであることを特徴とする。

【0014】

前記酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、例えば、乾燥重量を $w_b$  (g)、酸化アルミニウム層の露出表面積を $S$  (m<sup>2</sup>)とし、30℃の5質量%水酸化ナトリウム水溶液に前記酸化アルミニウム層が被覆されていない部分が接触しないようにして5時間浸漬した後の乾燥重量を $w_a$  (g)としたとき、 $(w_b - w_a) / S$ で定義される単位面積当たりの乾燥重量の減少量が50g/m<sup>2</sup>以下である。

【0015】

また、前記酸化アルミニウム層は $\alpha$ -アルミナにより形成され、前記酸化アルミニウム層の厚さが1.5 $\mu$ m以下である場合、その全領域に存在する $\alpha$ -アルミナ結晶子における窒化アルミニウムとの界面に平行な(116)面の面間隔を $d_0$ とし、前記界面に対して24°の傾きを持った(116)面の面間隔を $d_{24}$ としたとき、 $d_{24}$ が $d_0$ より0.2%以上大きいことが好ましい。又は、前記酸化アルミニウム層の厚さが1.5 $\mu$ mを超えている場合は、窒化アルミニウムとの界面から1.5 $\mu$ m以内の領域に存在する $\alpha$ -アルミナ結晶子における前記界面に平行な(116)面の面間隔を $d_0$ とし、前記界面に対して24°の傾きを持った(116)面の面間隔を $d_{24}$ としたとき、 $d_{24}$ が $d_0$ より0.2%以上大きいことが好ましい。更に、前記 $\alpha$ -アルミナは、窒素原子を固溶していてもよい。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、1100℃までの温度範囲では、窒化アルミニウムに酸素が固溶しないようにし、その後、1100乃至1200℃の温度で窒化アルミニウムの表面を酸化させるので、急激な酸化が生じることがなく、密で表面が平滑な酸化膜を生成することができる。このため、この酸化膜による耐水性が優れており、しかも、酸化膜の膜厚の制御が極めて容易であり、高精度で膜厚を制御することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態に係る酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法について添付の図面を参照して具体的に説明する。図1は本発明の実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法を示すフローチャート図である。先ず、窒化アルミニ

10

20

30

40

50

ウムの素材を用意する。この素材としては、例えば、単結晶又は多結晶等の結晶性窒化アルミニウム、アモルファス窒化アルミニウム、結晶相とアモルファス相が混在する窒化アルミニウム、及び酸化カルシウム又は酸化イットリウム等の焼結助剤を使用して窒化アルミニウム粉末を焼結した窒化アルミニウムの焼結体等を使用することができ、これらに限定されるものではなく、窒化アルミニウムを主成分とするものであればよい。また、その形状及び大きさ等も特に限定されるものではなく、板状又は異形等の任意の形状に加工された形成体、粉末、及びサファイア基板を窒化処理して形成した酸窒化アルミニウム層の上に形成した単結晶窒化アルミニウム膜等の薄膜等を使用することができる。

【0018】

そして、図1に示すように、窒化アルミニウムの素材を少なくとも1100℃以上、好適には1100乃至1200℃の範囲になるまでは、例えば、窒素ガス雰囲気中等のように、窒化アルミニウムの素材中に酸素を実質的に固溶させない状態で加熱し（ステップQ1）、窒化アルミニウムの素材の温度が1100℃以上となった段階で酸化性雰囲気に変更し、例えば、酸素ガス等と接触させることにより、窒化アルミニウムの素材の表面を酸化する（ステップQ2）。これにより、窒化アルミニウムの素材の表面に密でクラックのない酸化アルミニウム層を形成することができる。なお、窒化アルミニウムの素材を1100℃に加熱する段階で窒化アルミニウムの素材が酸素ガスと接触した場合には、窒化アルミニウムに酸素が固溶し、1100℃以上で酸化反応が急激に起こってしまうため、酸化アルミニウム層にクラックが発生する。

【0019】

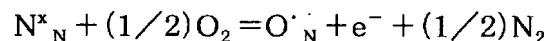
ここで、酸素が窒化アルミニウムの素材に固溶した状態とは、窒化アルミニウムの副格子位置に酸素原子がランダムに存在する状態をさす。また、昇温中に酸素を実質的に固溶させないとは、酸化工程において形成される酸化アルミニウム膜にクラックを発生させる急激な酸化反応が起こるような酸素の固溶を防止するという意味であり、雰囲気中に極微量に存在し得る酸素、窒化アルミニウムの素材中に不純物又は微量成分として含まれる酸化物中の酸素、及び昇温前に窒化アルミニウムの素材を大気中に放置することによって収着した酸素が昇温中に拡散して固溶するといった酸化反応に悪影響を与えない酸素の固溶は含まれない。

【0020】

一般に、窒化アルミニウムに対する酸素の固溶は下記化学式1及び数式1により表される。

【0021】

【化1】



【0022】

【数1】

$$[O^{\cdot}_N] \propto \sqrt{(P_{O_2}/P_{N_2})}$$

【0023】

但し、上記化学式1において、 $N^{\times}_N$ は窒化アルミニウムのNの副格子位置にいる窒素原子を示し、 $O^{\cdot}_N$ は窒化アルミニウムのNの副格子位置にいる酸素原子を示す。また、上記数式1において、 $[O^{\cdot}_N]$ は固溶酸素濃度を示し、 $P_{O_2}$ 及び $P_{N_2}$ は夫々雰囲気中の酸素ガス分圧及び窒素ガス分圧を示す。上記数式1に示すように、窒化アルミニウムに固溶する酸素濃度は、酸素ガス分圧の平方根に反比例する。

【0024】

従って、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法においては、少なくとも1100℃までは、窒化アルミニウムの素材中に酸素が固溶するのを防止しな

10

20

30

40

50

から加熱して昇温する。その方法としては、例えば、内部の雰囲気制御することができ、炉を使用し、酸素ガスを実質的に含有しない雰囲気中で窒化アルミニウムの素材を加熱すればよい。なお、窒化アルミニウムが酸素を固溶するために必要な時間は短いものと考えられる。従って、昇温速度を速くすることにより、酸素の固溶を回避しようとしても効果がない。例えば、酸素ガス中で窒化アルミニウムの素材を1300℃/分という高速度で昇温させても、生成した酸化膜の表面形状は粗いものであった。このため、加熱速度を上げることにより、酸素の固溶を防止しようとすることは、短時間で酸素が固溶するため、有効ではない。

#### 【0025】

本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法においては、1100℃以上、好適には1100乃至1200℃になるまでは、窒化アルミニウム中に酸素が固溶しないような雰囲気、即ち酸素ガスを実質的に含有しない雰囲気に窒化アルミニウム素材を保持する。このような雰囲気は、例えば、不活性ガス雰囲気及び真空雰囲気等が挙げられるが、特に限定するものではなく、加熱炉の構造が簡単であるという理由から、不活性ガス雰囲気を適用することが好ましい。本実施形態に使用される不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス及びアルゴンガス等が挙げられるが、入手が容易で、同一純度で比較した場合に酸素を固溶させない効果が高い窒素ガスを使用することが好ましい。

#### 【0026】

また、1100℃以上の温度で窒化アルミニウムの素材を酸化させる工程は、窒化アルミニウムの素材の温度が1100℃以上の所定の温度に達した後、炉内を酸素含有ガス雰囲気等の酸化性雰囲気に置換することにより好適に行うことができる。このときの酸化性雰囲気は、酸素ガスを含むものであれば特に限定されず、酸素ガスを含み、酸化が生じる雰囲気であればよい。但し、酸素濃度が低いと酸化時間が長くなる。よって、酸化性雰囲気としては、酸化時間が短くなり、効率的に目的物を得ることができるという理由から、酸素ガス又は空気を利用することが好ましい。なお、窒化アルミニウムの素材の酸化は、酸化皮膜を形成したい面が酸素と接触するようにすればよく、必ずしも素材の全面を酸素と接触させる必要はない。但し、素材の全面が水、水蒸気又は薬品等と接触する可能性がある用途に使用する場合は、全面を酸素と接触させることが望ましい。

#### 【0027】

なお、窒化アルミニウムの素材を酸化性雰囲気と接触させてその表面を酸化する際の温度、即ち、酸化温度は、1100℃以上であればよく、必ずしも1200℃以下である必要はない。しかしながら、1200℃を超えて高温で酸化させる場合は、酸化の進行が速すぎてクラックが生じやすくなったり、酸化膜の厚さを制御しにくくなったりする虞がある。従って、酸化温度は1100乃至1200℃とすることが好ましい。但し、酸素濃度等の酸化条件を制御することによりクラックが防止できる場合には、1200℃を超える温度で酸化しても何ら問題はない。また、酸化時間は酸化温度、雰囲気中の酸素濃度及び得ようとする酸化アルミニウム層の厚さに応じて適宜設定することができる。このとき、酸化アルミニウム層の厚さは、酸化時間が長いほど、雰囲気中の酸素濃度が高いほど、又は酸化時間が長いほど厚くなる。

#### 【0028】

上述したように、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法によれば、窒化アルミニウムの素材の表面に、密性が高い酸化アルミニウム層を効率よく製造することができる。これにより、窒化アルミニウムの耐水性を改良することができる。本発明者等は、その作用機構を解明するために鋭意実験検討を行った結果、窒化アルミニウムの特異な酸化挙動を見出した。以下、窒化アルミニウムの酸化挙動について説明する。

#### 【0029】

図2は横軸に時間(秒)をとり、縦軸に熱重量分析による反応率(%)及び示差熱分析により測定された発熱量を示すDTA( $\Delta E/mV$ )と、温度パターン(K)をとって、酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウムを加熱したときの反応率及びDTAの経時変化を示すグラフ図である。この反応率及びDTAの測定に使用した窒化アルミニウム素材は、平

10

20

30

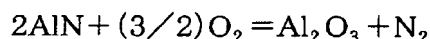
40

50

均粒径が  $1.8 \mu\text{m}$  であり、その不純物成分は、 $\text{O} : 0.41$  質量%、 $\text{C} : 10$  質量 P P m、 $\text{Fe} : 441$  質量 P P m、 $\text{Si} : 230$  質量 P P m である。熱重量分析により以下のようにして反応率が算出される。窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ ) が下記化学式 2 により酸化したとき、反応率は、全ての窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ ) が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に変化したときの重量増加に対するある時点における重量増加の割合として、下記数式 2 により表される。

【0030】

【化 2】



10

【0031】

【数 2】

$$2M_{\text{AlN}} / (M_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2M_{\text{AlN}}) \times (\Delta W / W_i) \times 100$$

【0032】

但し、 $M_{\text{AlN}}$  及び  $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  は夫々窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ ) 及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の分子量であり、 $\Delta W$  は重量増加分、 $W_i$  は試料の初期重量である。なお、図 2 において、温度を示す線分は、昇温パターンを示す線分である。

【0033】

20

この図 2 に示すように、素材を一定の昇温速度 ( $75^\circ\text{C}/\text{分}$ ) で加熱していくと (I 期)、室温から  $1100^\circ\text{C}$  ( $1373\text{K}$ ) までは、酸素を固溶するだけで、酸化は殆ど生じない。そして、昇温の過程で約  $1100^\circ\text{C}$  に達すると、固溶していた酸素が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -アルミナ) に変化する事により、急激な重量の増加が生じ、酸化反応が急激に進行したことがわかる (II 期)。この急激な酸化により、大きな発熱が生じ、示差熱分析の DTA は極めて大きなピークを示す。その後、更に昇温すると、反応が緩やかに進行し、DTA が低下する (III 期)。

【0034】

而して、従来、この II 期の急激な酸化反応により、それまでに固溶していた酸素が原因で微細なクラックの発生を伴った表面の粗い酸化膜が生成してしまう。また、急激に酸化反応が生じることにより、酸化膜の厚さを精度良く制御することができない。

30

【0035】

図 3 は横軸に時間を取り、縦軸に反応率及び温度をとって、 $1200^\circ\text{C}$  ( $1473\text{K}$ ) までは  $75^\circ\text{C}/\text{分}$  で昇温し、その後、同温度に保持するという温度変化パターンに対する反応率の変化を示すグラフ図である。図中、3 本の線分は窒化アルミニウム素材の雰囲気、 $100\%\text{O}_2$ 、 $50\%\text{O}_2 - 50\%\text{N}_2$ 、 $20\%\text{O}_2 - 80\%\text{N}_2$  の場合のものである。この図 3 に示すように、雰囲気中の酸素ガス分圧が低いほど、 $1100^\circ\text{C}$  ( $1373\text{K}$ ) を超えたときの反応率の急激な上昇が少なくなる。これは、雰囲気中の酸素ガスが少なくなるほど、素材が  $1100^\circ\text{C}$  までは昇温する過程で固溶する酸素量が少なくなり、その結果、固溶した酸素が、約  $1100^\circ\text{C}$  に達したときに急激に酸化アルミニウムに変化する割合が少なくなること示している。

40

【0036】

そこで、本発明においては、酸化反応が生じる温度まで昇温する過程で、窒化アルミニウム素材が酸素を固溶することがないように、室温から、 $1100$  乃至  $1200^\circ\text{C}$  の範囲内の温度まで、窒化アルミニウム素材を窒素ガス雰囲気におく。これにより、窒化アルミニウム素材は酸素を固溶しないで、 $1100$  乃至  $1200^\circ\text{C}$  の温度範囲に到達する。

【0037】

その後、窒化アルミニウム素材の雰囲気を、不活性雰囲気から酸化性雰囲気に変更すると、 $1100$  乃至  $1200^\circ\text{C}$  の温度において、窒化アルミニウム素材表面からの酸素の拡散律速に従った穏やかな酸化挙動を示し、高効率で窒化アルミニウム素材の表面が酸化し

50



、この表面に 密な酸化アルミニウム膜が生成する。

#### 【0038】

図4は横軸に時間を取り、縦軸に反応率及び温度をとって、室温から1200℃まで雰囲気はN<sub>2</sub>ガス雰囲気とし、その後、O<sub>2</sub>ガス雰囲気とした場合の温度変化パターンに対する反応率の変化を示すグラフ図である。なお、この図4において、N<sub>2</sub>ガス雰囲気とは、窒素ガスが99.9999%の場合、O<sub>2</sub>ガス雰囲気とは、酸素ガスが99.9999%の場合である。また、使用した窒化アルミニウム素材は、図2の場合と同様に、平均粒径が13μmで、同一の不純物組成を有するものである。この図4に示すように、室温から1200℃まで昇温する過程で、窒化アルミニウム素材は、酸素を固溶しないので、1200℃に達した後、雰囲気を酸素ガス雰囲気に変更しても、反応率の急激な上昇はなく、反応率は緩やかに放物線を描いて上昇していく。この緩やかな反応率の上昇は、窒化アルミニウム素材表面からの酸素又は窒化アルミニウム内部からの窒素の夫々拡散律速に従った穏やかな酸化挙動を示し、窒化アルミニウム素材の表面に 密で平面性が優れた酸化アルミニウム膜が生成していることを示す。

10

#### 【0039】

図5は酸素ガス雰囲気(100%酸素ガス)中で窒化アルミニウム素材を昇温させた場合にその表面に生成した酸化膜の表面性状を示す高温顕微鏡写真であり、(a)は酸化反応が起こる前の995℃(1268K)におけるもの、(b)は急激な酸化反応が起こった後の1127℃(1400K)におけるものである。使用した窒化アルミニウム素材は、不純物組成が、O:1.7質量%、Y:3.4質量%、C:220質量PPm、Ca:150質量PPm、Si:56質量PPmである。この図5に示すように、固溶酸素による急激な酸化によって、表面が粗い酸化膜が生成していることがわかる。

20

#### 【0040】

これに対し、図6は図3に示す条件で固溶酸素が生じないようにして、窒化アルミニウム素材を1100乃至1200℃の高温で酸化させた場合にその表面に生成した酸化膜の表面性状を示す高温顕微鏡写真であり、(a)は同じく995℃、(b)は1127℃の場合である。この図6に示すように、酸化の過程で酸化膜の表面形状に大きな変化は認められず、密な酸化膜が生成していることがわかる。

#### 【0041】

次に、本実施形態の他の実施形態について説明する。図7は本発明の他の実施形態を示すフローチャートである。図7に示すように、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法においては、前述の窒化アルミニウムの素材を、窒素ガス雰囲気中で加熱して、1100乃至1200℃の温度まで昇温する(ステップS1)。この窒素ガス雰囲気は、窒化アルミニウム素材の酸化が起こらない程度の純度の窒素ガスであればよい。従って、窒素ガスに限らず、Arガス等の不活性ガス雰囲気中で前記素材を加熱することとしてもよい。

30

#### 【0042】

次いで、雰囲気を窒素ガス雰囲気(不活性ガス雰囲気)から、酸化性雰囲気に変更する(ステップS2)。この酸化性雰囲気とは、酸素ガス又は空気等である。酸素ガス雰囲気は、好ましくは純酸素ガスであるが、酸素ガスを含むものであれば、酸化時間が長くなるものの使用することができ。

40

#### 【0043】

これにより、窒化アルミニウムの素材の表面が酸化し、酸化アルミニウム膜(アルミナ膜)が形成される。この酸化アルミニウム膜は、1100乃至1200℃で酸化したものであるため、密で表面が平坦な酸化膜であり、この酸化アルミニウム膜により窒化アルミニウム素材の耐水性が確保される。

#### 【0044】

上述のごとく、本発明においては、窒化アルミニウム素材を1100乃至1200℃で酸化して、前記素材の表面を薄い酸化アルミニウム膜で被覆することによって、表面の改質を図る。

50

## 【0045】

次に本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムの製造方法により製造された酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムについて説明する。従来の表面改質法により表面改質（表面酸化）した窒化アルミニウムの素材の酸化アルミニウム層は、走査型電子顕微鏡観察により、窒化アルミニウム層に達する亀裂又は裂溝が観察される。一方、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、酸化アルミニウム層にクラックは見られない。このため、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、耐水性及び耐薬品性に優れる。なお、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウム表面に存在する酸化アルミニウム層の厚さは、特に限定されるものではないが、耐水性の観点から0.1乃至5.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5乃至2.0  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

10

## 【0046】

本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、このような特異な酸化アルミニウム層が表面に形成されており、下記（a）乃至（c）に示す特徴のうち少なくとも1つを満足していればよい。なお、下記（a）乃至（c）に示す特徴の全てを満足していることがより好ましい。

## 【0047】

（a）表面に存在する酸化アルミニウム層の表面又は断面を走査型電子顕微鏡により観察したときに、窒化アルミニウム層に達する亀裂又は裂溝が観察されない。但し、畝のような筋状の盛り上がりが見られることはある。

20

## 【0048】

（b）乾燥重量を $w_b$ （g）、酸化アルミニウム層の露出表面積を $S$ （ $\text{m}^2$ ）とし、30℃の5質量％水酸化ナトリウム水溶液に酸化アルミニウム層が被覆されていない部分が水酸化ナトリウム水溶液に接触しないようにして5時間浸漬した後の乾燥重量を $w_a$ （g）としたときに、 $(w_b - w_a) / S$ で定義される単位面積当たりの乾燥重量の減少量が $50 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下である。なお、より好ましくは単位面積当たりの乾燥重量の減少量が $25 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下である。

## 【0049】

（c）表面に存在する酸化アルミニウム層が $\alpha$ -アルミナにより形成されている。この $\alpha$ -アルミナは窒素原子を固溶していてもよく、その厚さが1.5  $\mu\text{m}$ 以下である場合には、その全領域に存在する $\alpha$ -アルミナ結晶子において、また、厚さが1.5  $\mu\text{m}$ を超える場合には窒化アルミニウムとの界面から1.5  $\mu\text{m}$ 以内の領域に存在する $\alpha$ -アルミナ結晶子において、窒化アルミニウムとの界面に平行な（116）面の面間隔を $d_0$ とし、窒化アルミニウムとの界面に対して $24^\circ$ の傾きを持った（116）面の面間隔を $d_{24}$ としたとき、 $d_{24}$ が $d_0$ よりも0.2%以上大きい。即ち、下記数式3を満たす。

30

## 【0050】

## 【数3】

$$\{(d_{24} - d_0) / d_0\} \times 100 \geq 0.2$$

40

## 【0051】

上記（a）乃至（c）に示すの特徴は、何れも酸化アルミニウム層に下地の窒化アルミニウム層に達するクラックが存在しないということに由来ものであり、（a）はそれを直接的に示すものであり、（b）及び（c）は間接的に示すものである。即ち、酸化アルミニウム層にクラックが存在する場合には、水酸化ナトリウム水溶液がこのクラックを通過して下地の窒化アルミニウム層に達し、窒化アルミニウムが侵されてしまう。これに対して、酸化被膜にこのようなクラックが存在しなければ下地が有効に保護されて、酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムを水酸化ナトリウム水溶液と接触させても、重量減少は殆ど起こらない。なお、前述の（b）において、窒化アルミニウムの素材の全表面が酸化アルミニウム層で被覆されている場合、表面積 $S$ は、例えば、素材が板状である場合においては

50

、6つの面（上面、下面、両側面及び両端面）の面積の合計とし、素材が粉末である場合には、BET法等により測定される比表面積と粉末の重量の積で求められる面積とする。

【0052】

また、従来の酸化方法のように急激な酸化が起こる場合には、生成する酸化アルミニウム（ $\alpha$ -アルミナ）と下地の窒化アルミニウムとの格子定数の違いにより生じる応力を開放するために、 $\alpha$ -アルミナに亀裂が入りやすい。また、その後高温に保たれることにより生成する $\alpha$ -アルミナは本来の結晶構造をとりやすい。これに対し、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムにおいては、酸化は酸素の拡散律速で徐々に進行するため、下地の窒化アルミニウム層近傍の $\alpha$ -アルミナは、格子定数が $\alpha$ -アルミナのものとはズレており、（116）面の面間隔が若干小さくなっている。これは、窒素原子が一部固溶しているためである。また、下地層との格子定数の差に起因する応力が亀裂の発生によって開放されないため、この領域の $\alpha$ -アルミナの結晶子には歪が発生しており、この歪は、酸化層と下地層との界面に平行な（116）面（ $\alpha$ -アルミナの（116）面）の面間隔を $d_0$ とし、酸化層と下地層との界面に対して $24^\circ$ の傾きを持った（116）面の面間隔を $d_{24}$ としたときに、両者の値が0.2%以上異なる。例えば、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムにおいては、 $d_{24}$ の方が $d_0$ より0.2%大きく、酸化表面に平行な方向に引張り応力が発生している。なお、本実施形態の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムにおいては、所謂傾斜機能材料と同様の原理、即ち、下地層側から表面層側に向かって徐々に完全な $\alpha$ -アルミナとなってゆくので、 $\alpha$ -アルミナ層の厚さが厚くなくても層全体としての歪みは小さくなる。

【0053】

以下、本発明の実施例の効果について本発明の範囲から外れる比較例と比較して説明する。

【実施例】

【0054】

長さ12mm、幅12mm、厚さ0.635mmの板状で、その主表面の表面粗さが $R_a$ が0.05 $\mu$ mの窒化アルミニウム基板（株式会社トクヤマ製SH15）を円筒型ジルコニア超高温炉（品川煉瓦社製LUV0III-40改造型）内に導入し、炉内を窒素ガス（純度99.99995%、露点80℃）で十分に置換した後、窒素流通下で昇温速度5℃/分で、1200℃まで昇温した。そして、基板温度が1200℃に達したことを確認してから窒素ガスの流通を停止し、窒素ガスの代わりに酸素ガス（純度99.999%、露点80℃）を流通し、1200℃で1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後、室温まで冷却して実施例1の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムを得た。

【0055】

上述の方法により作製した実施例1の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムについて、走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）により、5000倍の倍率で断面を観察したところ、表面酸化層の厚さは平均で0.9 $\mu$ mであり、酸化層に亀裂は観測されなかった。また、この試料についてX線回折（XRD：X Ray Diffraction）測定を行ったところ、その回折パターンから実施例1の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムにおける酸化層は、 $\alpha$ -アルミナにより形成されていることが確認された。なお、XRD測定は、集中光学系を装備した理学電機株式会社製X線回折装置（RINT1200）を使用し、入射X線をCu-K $\alpha$ 線、管電圧を40kV、管電流を40mA、受光スリットを0.15mm、モノクロ受光スリットを0.60mmとして行った。また、試料面に対して平行な（116）面の面間隔 $d_0$ を求めるために、 $\theta$ 及び $2\theta$ の同時スキャンにより、 $2\theta$ が56乃至59°の範囲を測定したところ、 $d_0=0.15975$ nm（1.5975Å）であった。更に、試料面に対して $24^\circ$ の傾きをもった（116）面の面間隔 $d_{24}$ を求めるために $\theta=5^\circ$ で固定し、 $2\theta$ のみのスキャンにより $2\theta$ が56乃至59°の範囲を測定したところ、 $d_{24}=0.16010$ nm（1.6010Å）であった。

10

20

30

40

50

## 【0056】

更に、同様に作製した試料を酸化層の一部が露出するようにフッ素樹脂製のシールテープで覆い（露出面積  $S = 3\text{ mm} \times 5\text{ mm} = 15\text{ mm}^2 = 1.5 \times 10^{-5}\text{ m}^2$ ）、露出部以外は液に触れないようにして、 $30^\circ\text{C}$ の5質量%水酸化ナトリウム水溶液に5時間浸漬し、浸漬前後の乾燥重量を測定したところ、浸漬前の乾燥重量  $W_b$  は  $166.5\text{ mg}$  であり、浸漬後の乾燥重量  $W_a$  は  $166.2\text{ mg}$  であった。これらの値に基づいて計算される浸漬による単位面積当たりの乾燥重量の減少量（以下、単に重量減少という。）は、 $20\text{ g/m}^2$  であった。更にまた、浸漬後の基板の表面粗さ  $R_a$  を測定したところ  $0.12\text{ }\mu\text{m}$  であった。

## 【0057】

なお、実施例1で使用したものと同様の窒化アルミニウム基板を、酸化処理を行わずに  $30^\circ\text{C}$ の5質量%水酸化ナトリウム水溶液に5時間浸漬し、浸漬前後の重量を測定したところ、重量減少は  $113\text{ g/m}^2$  であった。

## 【0058】

また、酸化アルミニウム基板（ $\alpha$ -アルミナ焼結体基板、COORSTEC社製CONDUCTOR GRADE）について、前述の実施例1と同様にしてXRD測定及び水酸化ナトリウム水溶液浸漬試験を行った。その結果、 $d_0$  は  $0.16025\text{ nm}$  ( $1.6025\text{ \AA}$ )、 $d_{24}$  は  $0.16040\text{ nm}$  ( $1.6040\text{ \AA}$ ) であり、重量減少は  $20\text{ g/m}^2$ 、表面粗さ  $R_a$  は浸漬前が  $0.17\text{ }\mu\text{m}$ 、浸漬後が  $0.18\text{ }\mu\text{m}$  であった。

## 【0059】

次に、酸素ガス中で  $1200^\circ\text{C}$  に保持する時間（酸化時間）を下記表1に示す時間に変えた以外は前述の実施例1と同様にして、実施例2乃至4の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムを作製した。また、従来法と同様に、炉内を窒素で置換せずに空気流通下で加熱  $1200^\circ\text{C}$  まで昇温し、空気流通下に  $1200^\circ\text{C}$  で1時間保持した以外は前述の実施例1と同様にして、比較例1の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムを作製した。実施例2乃至4及び比較例1の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムについて、前述の実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1にまとめて示す。なお、実施例4の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、酸化面を約  $2.2\text{ }\mu\text{m}$  切削した試料についても同様にXRD測定を行った。

## 【0060】

【表 1】

試料	酸化時間 (時間)	酸化層		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (116)面間隔 (Å)		$((d_{24}-d_0)/d_0) \times 100$	重量減少 (g/m <sup>2</sup> )	表面粗さRa (μm)	
		厚さ(μm)	亀裂	d <sub>0</sub>	d <sub>24</sub>			浸漬前	浸漬後
実施例1	1	0.9	なし	1.5975	1.6010	0.22	20	0.05	0.12
実施例2	3	1.1	なし	1.5987	1.6019	0.28	20	0.12	0.13
実施例3	5	1.3	なし	1.5987	1.6030	0.27	20	0.07	0.07
実施例4	10	3.6	なし	1.6012	1.6024	0.07	0	0.12	0.20
実施例4 (研削後)	—	—	—	1.5990	1.6031	0.26	—	—	—
比較例1 (従来法)	1	0.9	あり	1.5995	1.6003	0.05	82	0.08	0.34
AlN基板	—	—	—	—	—	—	113	0.03	0.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基板	—	—	—	1.6025	1.6040	0.09	20	0.17	0.18

## 【0061】

上記表1に示すように、実施例1乃至4の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、酸化層に亀裂がなく、水酸化ナトリウム溶液浸漬による重量減少は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板と同等の20g/m<sup>2</sup>以下であった。一方、比較例1の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、酸化膜に亀裂があり、水酸化ナトリウム溶液浸漬による重量減少が82g/m<sup>2</sup>と

10

20

30

40

50

多く、実施例1乃至4の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムに比べて耐水性に劣っていた。また、水酸化ナトリウム溶液に浸漬前の表面粗さ $R_a$ は、全ての試料が $0.12\mu\text{m}$ 以下であったが、比較例1の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、水酸化ナトリウム溶液に浸漬することにより表面粗さが $0.84\mu\text{m}$ に劣化した。一方、実施例1乃至4の酸化アルミニウム被覆窒化アルミニウムは、水酸化ナトリウム溶液浸漬後も、表面粗さが $0.20\mu\text{m}$ 以下であり、優れた平滑性を示した。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本発明の実施形態を示すフローチャート図である。

【図2】酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウム素材を加熱したときの反応率及びDTAの変化パターンを示すグラフ図である。 10

【図3】固溶酸素量を変化させたときの反応率の変化パターンを示すグラフ図である。

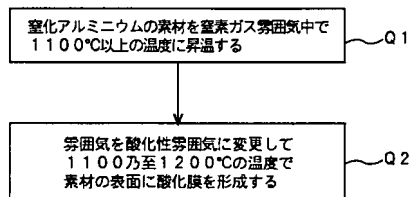
【図4】固溶酸素がない場合の反応率の変化パターンを示すグラフ図である。

【図5】固溶酸素による急激な酸化によって生じた酸化膜の表面形状を示す高温顕微鏡写真を示す。

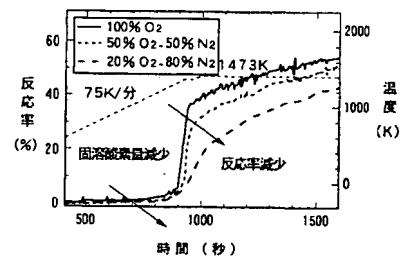
【図6】固溶酸素がない場合の放物線酸化による酸化膜の表面形状を示す高温顕微鏡写真を示す。

【図7】本発明の他の実施形態を示すフローチャート図である。

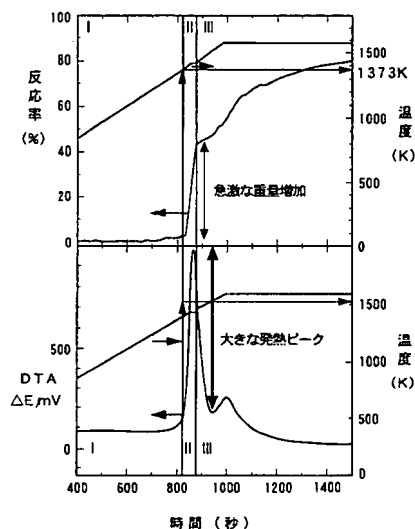
【図1】



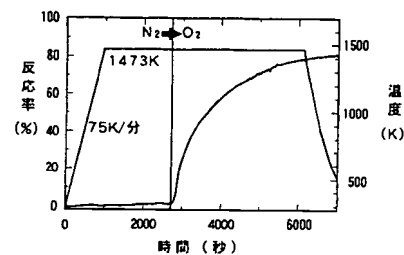
【図3】



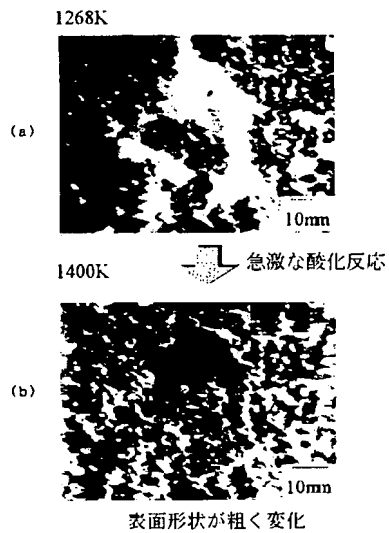
【図2】



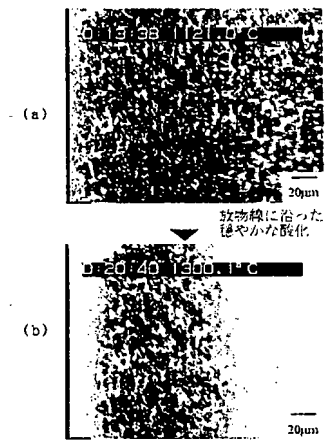
【図4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

